

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001029877 A**

(43) Date of publication of application: **06.02.01**

(51) Int. Cl

B05D 5/06
B05D 7/14
C09C 1/64
C09C 3/10
C09D 5/00
C09D 5/29
C09D 7/12
C09D201/00

(21) Application number: **11208174**

(22) Date of filing: **22.07.99**

(71) Applicant: **KANSAI PAINT CO LTD**

(72) Inventor: **TAKEDA HIROKI**
NAKAMURA SHIGERU

(54) METHOD FOR FORMING METALLIC COATING FILM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a metallic coating film having aluminum-toned metallic luster.

SOLUTION: In this metallic coating film forming method, a clear or colored coating material (A), a metallic

coating material (B) containing scaly aluminum and a clear coating material (C) are successively applied onto a surface to be coated to form a metallic coating film. In this case, the scaly aluminum in the metallic coating material (B) is of flake-shape which has 0.01 to 0.2 μm thickness and 100 to 300 aspect ratio and a surface of which is covered with a compound containing a phosphate group.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-29877

(P2001-29877A)

(43)公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 0 5 D 5/06 7/14	1 0 1	B 0 5 D 5/06 7/14	1 0 1 A 4 D 0 7 5 L 4 J 0 3 7
C 0 9 C 1/64 3/10		C 0 9 C 1/64 3/10	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-208174

(22)出願日 平成11年7月22日(1999.7.22)

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 武田 浩希

愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1番

地 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 中村 茂

愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1番

地 関西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタリック塗膜形成法

(57)【要約】

【課題】アルミニウム調金属光沢を有するメタリック塗膜形成法に関する。

【構成】被塗面に、クリア又は着色塗料(A)、りん片状アルミニウムを含有するメタリック塗料(B)及びクリア塗料(C)を順次塗装してメタリック塗膜を形成するにあたり、メタリック塗料(B)のりん片状アルミニウムが、厚さが0.01~0.2 μ m、アスペクト比が100~300の薄片状であって、しかもその表面がりん酸基含有化合物で被覆されていることを特徴とするメタリック塗膜形成法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】被塗面に、クリヤ又は着色塗料（A）、りん片状アルミニウムを含有するメタリック塗料（B）及びクリヤ塗料（C）を順次塗装してメタリック塗膜を形成するにあたり、メタリック塗料（B）のりん片状アルミニウムが、厚さが0.01～0.2 μ m、アスペクト比が100～300の薄片状であって、しかもその表面がりん酸基含有化合物で被覆されていることを特徴とするメタリック塗膜形成法。

【請求項2】上記のクリヤ又は着色塗料（A）、メタリック塗料（B）及びクリヤ塗料（C）を順次塗装するにあたり、クリヤ又は着色塗料（A）及びメタリック塗料（B）を塗装し、これらの塗膜を硬化せしめ、ついでその塗面をワイピングしてから、クリヤ塗料（C）を塗装することを特徴とするメタリック塗膜形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアルミニウム調金属光沢を有するメタリック塗膜形成法に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】自動車外板部などに塗装する上塗り塗料として、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料及び干渉性塗料などが使用されており、これらの着色塗料によって色彩的な意匠性が付与されていたが、近年、顧客による色彩的な要求は多様化しており、色やデザインなどが個性的になりつつあるために、これらの着色塗料では多様化した要求に十分対応できないことがある。

【0003】例えば、りん片状アルミニウム含有メタリック塗料及びクリヤ塗料を塗装してなるメタリック塗膜は、キラキラとした光輝感を有しており、ソリッドカラー仕上げに比べて意匠性にすぐれている。しかしながら、りん片状アルミニウムはメタリック塗面に対して平行に配向させることが最も好ましいが、現実是不規則に配向することが多いため、白く、金属光沢感がすぐれ、しかもフリップフロップ性の強いメタリック塗膜を形成させることは困難であった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明はアルミニウムを用いてメタリック塗膜を形成することに関し、特に、りん酸基含有化合物で被覆された薄片状のアルミニウムをメタリック顔料として使用することにより、白く、金属光沢感（キラキラ感）がすぐれ、フリップフロップ性が強く、鏡面仕上げも可能で、しかも隣接する他の塗膜との層間付着性などがすぐれたメタリック塗膜を形成できることを見出し、本発明を完成した。しかし、本発明によれば、被塗面に、クリヤ又は着色塗料（A）、りん片状アルミニウムを含有するメタリック塗料（B）及びクリヤ塗料（C）を順次塗装してメタリック塗膜を形成するにあたり、メタリック塗料（B）のりん片状アルミ

ニウムが、厚さが0.01～0.2 μ m、アスペクト比が100～300の薄片状であって、しかもその表面がりん酸基含有化合物で被覆されていることを特徴とするメタリック塗膜形成法が提供される。

【0005】以下に、本発明のメタリック塗膜形成法に関して詳細に説明する。

【0006】本発明のメタリック塗膜を形成せしめる被塗物としては、金属製又はプラスチック製の自動車外板部や電気製品などが好適にあげることができ、これらは、本発明の方法を実施するにあたり、下塗り塗料や中塗り塗料などをあらかじめ塗装しておくことも可能である。これらの塗料は、なんら制限されず、目的に応じて、既知の下塗り塗料及び中塗り塗料が使用できる。本発明では、下塗り塗料や中塗り塗料などをあらかじめ塗装したものも被塗物と称する。

【0007】クリヤもしくは着色塗料（A）は、メタリック塗料（B）の塗装に先立って被塗物に塗装する塗料であり、この塗料（A）による単独塗膜は、無色透明、着色透明、着色不透明のいずれでもよく、前2者はその塗膜を透して被塗面を視認できるが、後者の着色不透明塗膜は隠蔽性がすぐれ、被塗面を視認することができない。

【0008】この塗料（A）は、樹脂成分及び溶剤を必須成分とし、必要に応じて着色顔料を配合してなる既知の熱硬化性塗料が好適に適用できる。

【0009】樹脂成分としては、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、アルコキシシラン基などの架橋性官能基を有するアクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などから選ばれた1種以上の基体樹脂と、これらの官能基と反応しうるアルキルエーテル化したメラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、ブロックされていてよいポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、カルボキシル基含有化合物などから選ばれた1種以上の架橋剤成分とからなる組成物が使用できる。この両成分の比率は、その合計重量を基準に基体樹脂は50～90%、架橋剤成分は50～10%の範囲内が好ましい。

【0010】溶剤としては有機溶剤系が適しているが、水であっても差支えない。

【0011】着色顔料としては、自動車用塗料などに使用されている通常の顔料が適用でき、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムエロー、酸化クロム、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、スレン系顔料、ベリレン顔料などの無機もしくは有機系のソリッドカラー顔料；りん片状のアルミニウムなどのメタリック顔料；雲母、金属酸化物で表面被覆した雲母、雲母状酸化鉄などの光干渉性顔料などが包含され、これらは単独もしくは2種以上併用することができる。

【0012】塗料（A）による単独塗膜の色調は、無色透明、着色透明、着色不透明のいずれでもよいが、このうち、特に黒系、茶色系、青色系などの濃色ソリッドカラー系不透明塗膜（L値で約60以下）に調製すると、形成された本発明メタリック塗膜のフリップフロップ性が強くなり、意匠性が一層向上するので好ましい。塗料（A）の粘度を13～16秒（フォードカップ#4/20℃）、固形分含有率を20～50重量%に調整し、これをエアレススプレー、エスプレー、静電塗装などにより、膜厚が硬化塗膜で約10～約30μmになるように被塗面に塗装することができる。

【0013】本発明は、塗料（A）を塗装してなる塗膜を、必要に応じて室温～100℃で数分間放置したのち、未硬化の状態、又は約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分加熱して架橋硬化させたのち、その塗面にメタリック塗料（B）を塗装する。

【0014】メタリック塗料（B）は、塗料（A）の未硬化又は硬化した塗膜の表面に塗装するための塗料である。具体的には、りん片状アルミニウム及び溶剤を含有する塗料であって、特に、該りん片状アルミニウムとして、厚さが0.01～0.2μm、アスペクト比が100～300の薄片状であって、しかもその表面がりん酸基含有化合物で被覆されているものを使用する。ここで、アスペクト比とは、りん片状アルミニウムの長手方向寸法／その厚さの比であって、この値が大きくなるほど厚さが薄くなる。

【0015】りん酸基含有化合物で被覆せしめるりん片状アルミニウムは、その厚さが0.01～0.2μm、好ましくは0.03～0.1μm、アスペクト比が100～300、好ましくは150～250であって、さらにその長手方向の寸法は5～30μm、特に10～20μmの形状、大きさを有することが好ましい。厚さ及びアスペクト比が、この範囲から逸脱すると、本発明の目的が達成することが困難になるので好ましくない。それに対して、通常のメタリック塗料に使用されているアルミニウムフレークは、厚さが0.2μmより大きく、しかもアスペクト比が80～100であって、メタリック塗料（B）で使用するりん片状アルミニウムより肉厚であって、明確に区別される。

【0016】かかる薄片状のりん片状アルミニウムは、例えば、それ自体既知の方法でプラスチックや他の金属などの基材にアルミニウムを蒸着し、それを剥離してなるフィルム状又はシート状のアルミニウム（厚さは0.01～0.2μm、好ましくは0.03～0.1μm）を、粉碎又は細断することにより容易に得られ、その表面は平滑性にすぐれている。

【0017】メタリック塗料（B）で使用されるりん片状アルミニウムは、上記の薄片状のりん片状アルミニウムの表面をりん酸基含有化合物で被覆したものが使用さ

れる。

【0018】薄片状のりん片状アルミニウムの表面を被覆するためのりん酸基含有化合物としては、下記に示すものがあげられる。

【0019】（P-1）：りん酸基含有不飽和単量体及び水酸基含有不飽和単量体を構成成分として用いた、1分子中にりん酸基および水酸基を含有する重合体。

【0020】（P-2）：高分子分散安定剤の有機溶剤溶液中に重合体粒子が分散してなり、該重合体粒子が、りん酸基含有不飽和単量体単位を構成成分として含有する重合体粒子であるりん酸基含有非水分散液。

【0021】重合体（P-1）の調製に使用するりん酸基含有不飽和単量体は、重合性不飽和結合および下記式（1）で示されるりん酸基を1分子中にそれぞれ少なくとも1個ずつ併有する化合物である。

【0022】

式（1） …… —OPO(OH)(R₁)

（式中、R₁は水酸基、フェニル基または炭素数1～20のアルキル基である。）かかるりん酸基含有不飽和単量体として、例えば（2-アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、（2-アクリロイルオキシプロピル）アシッドホスフェート、（2-メタクリロイルオキシプロピル）アシッドホスフェート、10-アクリロイルオキシデシルアシッドホスフェート、10-メタクリロイルオキシデシルアシッドホスフェートなどの（メタ）アクリロイルオキシアルキル（炭素数2～20）アシッドホスフェートなどがあげられる。さらに、グリシジル（メタ）アクリレートとモノアルキル（炭素数1～20）リン酸との等モル付加物も、りん酸基含有不飽和単量体として使用できる。

【0023】また、水酸基含有不飽和単量体は、1分子中に水酸基及び重合性不飽和結合を有する化合物であり、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどの炭素数2～20のグリコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステルなどがあげられる。

【0024】重合体（P-1）は、上記のりん酸基含有不飽和単量体及び水酸基含有不飽和単量体を必須成分とし、さらに必要に応じてその他の単量体を共重合せしめたものが包含される。

【0025】その他の単量体は、上記のりん酸基含有不飽和単量体及び水酸基含有不飽和単量体以外の重合性不飽和化合物であって、例えば（メタ）アクリル酸と炭素数1～22の1価アルコールとのモノエステル化物、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などがあげられる。

【0026】重合体（P-1）において、りん酸基含有

単量体と水酸基含有単量体との比率は、該両単量体の合計重量に基いて前者は10~90%、特に20~80%、後者は90~100%、特に80~20%が好ましい。また、その他の単量体は、該両単量体の合計100重量部あたり、1000重量部以下、特に10~500重量部が適している。

【0027】重合体(P-1)の水酸基価は5~150、特に10~100mmKOH/g、りん酸基に基づく酸価は10~150、特に20~130mmKOH/g及び数平均分子量は1000~100000、特に3000~50000であることが好ましい。



(式中、Xは水素原子またはメチル基であり、Yは炭素数2~4のアルキレン基であり、nは3~30の整数である)この式(2)で示される化合物の具体例として、例えば、アシッドホスホキシヘキサ(もしくはドデカ)(オキシプロピレン)モノメタクリレートなどがあげられる。

【0032】りん酸基含有重合性不飽和単量体と共重合可能な他の単量体としては、1分子中に少なくとも1個の重合性不飽和結合を有する化合物を用いることができ、具体的には、(メタ)アクリル酸のC_{1~18}アルキルエステル類；(メタ)アクリル酸グリシジルエステル；(メタ)アクリル酸のC_{2~8}アルケニルエステル類；(メタ)アクリル酸のC_{2~8}ヒドロキシアルキルエステル類；(メタ)アクリル酸のC_{3~18}アルケニルオキシアルキルエステル類；(メタ)アクリル酸のC_{2~8}ヒドロキシアルキルエステル類とカプロラクトンとのエステル類；グリコールと(メタ)アクリル酸とのジエステル類；ビニル芳香族化合物；α、β-エチレン性不飽和酸；(メタ)アクリル酸アミド類；(メタ)アクリロニトリル、ビニルプロピオネート、イソシアネートエテル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、N-メチル-π-スチレンスルホンアミド、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどがあげられる。

【0033】非水分散液(P-2)における重合体粒子を調製するためのりん酸基含有重合性不飽和単量体とその他の共重合可能な単量体との比率は、両単量体の合計を基準に、前者は0.1~100重量%、特に0.5~50重量%、さらに特に3~30重量%、そして、後者は99.9~0重量%、特に99.5~50重量%、さらに特に97~70重量%の範囲内とするのが好ましい。

【0034】非水分散液(P-2)は、高分子分散安定剤の有機溶剤溶液中で上記単量体成分を粒子状に重合せしめることにより調製でき、その結果、高分子分散安定剤の有機溶剤溶液中に単量体成分に由来する重合体粒子が分散してなる非水分散液が得られる。

【0035】高分子分散安定剤は、重合体粒子を安定に

*【0028】分散液(P-2)における重合体粒子は、りん酸基含有不飽和単量体、必要に応じてその他の単量体を併用してなる単量体成分を重合することにより形成できる。

【0029】重合体粒子の構成成分であるりん酸基含有不飽和単量体としては、例えば、重合体(P-1)で説明した、式(1)で示されるりん酸基及び重合性不飽和結合を併有する化合物が使用できる。

【0030】下記の式(2)で示される化合物もりん酸基含有不飽和単量体として使用できる。

*【0031】

分散せしめるためのものであり、該分散液中の有機溶剤とは相溶するが、併存するりん酸基含有重合性不飽和単量体単位を構成成分とする重合体粒子とは殆ど相溶しないものが用いられる。

【0036】かかる高分子分散安定剤としては、1)1,2-ヒドロキシステアリン酸などの水酸基含有脂肪酸の自己縮合ポリエステル樹脂に、(メタ)アクリル酸グリシジルエステルを付加して重合性不飽和結合を導入したポリエステルマクロモノマー(1a)、及びこのマクロモノマー(1a)に重合性単量体を重合させてなるポリマー(1b)、2)上記マクロモノマー(1a)に、

(メタ)アクリル酸グリシジルエステルを含む単量体を重合し、さらにこの重合体中のグリシジル基にエチレン性不飽和酸を付加して重合性不飽和結合を導入したポリマー(2a)、3)水酸基含有アクリル樹脂、4)重合性不飽和結合を導入した水酸基含有アクリル樹脂、5)ミネラルスピリット許容率の高いアルキルエーテル化メラミン樹脂、6)油変性アルキド樹脂や重合性不飽和結合を導入した油変性アルキド樹脂、7)重合性不飽和結合を有するセルロースアセートブチレートなどがあげられる。これらの分散安定剤は、一般に、約1000~約50000、特に約3000~約20000の範囲内の重量平均分子量を有していることが好ましい。

【0037】これらの分散安定剤のうち、脂肪酸炭化水素のような低極性有機溶剤に容易に溶解し、かつ耐候性なども良好な上記3)、4)などに示したアクリル樹脂系が特に好ましい。

40 【0038】また、非水分散液(P-2)の調製に用いる有機溶剤は、高分子分散安定剤を溶解し、かつ重合体粒子を実質的に溶解することなく分散せしめるものであり、沸点が約150℃以下の炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤などがあげられる。

【0039】非水分散液(P-2)は、前記の高分子分散安定剤を有機溶剤に溶解し、ついで、りん酸基含有重合性不飽和単量体を含有する単量体成分を分散重合することにより調製することができる。非水分散液(P-2)において、りん酸基含有重合性不飽和単量体を含有

する単量体成分に由来する重合体粒子の平均粒径は、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0040】高分子分散安定剤の有機溶剤溶液中における分散重合は、既知のラジカル重合などによって行うことができ、これらの成分の構成比率は、例えば、高分子分散安定剤と単量体成分との比率は、該両成分の合計固形分重量を基準にして、高分子分散安定剤は、 $0.1 \sim 70\%$ 、特に $5 \sim 50\%$ 、単量体成分は $99.9 \sim 30\%$ 、特に $95 \sim 50\%$ の範囲内が適している。また、該分散安定剤と単量体成分との合計固形分と有機溶剤との比率は、前者は $5 \sim 60\%$ 、後者は $95 \sim 40\%$ が適している。

【0041】高分子分散安定剤及び重合体粒子の分子中に水酸基などの架橋性官能基が存在する場合、非水分散液（P-2）に架橋剤を配合することにより、三次元に架橋した塗膜を形成することができる。

【0042】重合体粒子を調製するための単量体成分において、りん酸基含有重合性不飽和単量体と共に、1分子中に重合性不飽和結合を2個以上有する単量体を併用したり、N-アロコキシメチル化アクリルアミドのような自己架橋反応性基を有する単量体を使用して、粒子内架橋することができる。

【0043】薄片状のりん片状アルミニウムの表面をりん酸基含有化合物で被覆するには、例えば、つぎのような方法があげられる。

【0044】1：プラスチックや他の金属などの基材に蒸着し、それから剥離したフィルム状又はシート状のアルミニウム（厚さは $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ ）を、粉碎又は細断する工程において、りん酸基含有化合物を併存させながら粉碎又は細断を行う。

【0045】2：粉碎又は細断した薄片状のりん片状アルミニウムに溶剤を加えてペースト状にしてから、りん酸基含有化合物を配合して攪拌することにより行う。

【0046】3：溶剤とりん酸基含有化合物とをあらかじめ混合しておき、これに粉碎又は細断した薄片状のりん片状アルミニウムを分散することにより行う。

【0047】4：溶剤、りん酸基含有化合物及び粉碎又は細断した薄片状のりん片状アルミニウムを同時に配合し混合、分散することにより行う。

【0048】りん片状アルミニウムとりん酸基含有化合物との比率（被覆量）は、りん片状アルミニウム 100 重量部あたり、 $1 \sim 20$ 重量部、特に $2 \sim 10$ 重量部が適している。

【0049】メタリック塗料（B）で使用する溶剤としては、有機溶剤及び（又は）水が使用でき、有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、キシレン、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテルなど

のエステル系；イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテル系；エチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコールなどのアルコール系；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、イソホロン、アセトフェノンなどのケトン系などの通常の塗料用溶剤が使用できる。

【0050】メタリック塗料（B）において、りん片状アルミニウムと溶剤との比率は、該両成分の合計量を基準に、前者は $1 \sim 10$ 重量%、特に $2 \sim 4$ 重量%、後者は $99 \sim 90$ 重量%、特に $98 \sim 96$ 重量%が適している。

【0051】メタリック塗料（B）には、りん片状アルミニウム及び溶剤に加え、さらに、樹脂成分、着色顔料などを必要に応じて配合することができる。

【0052】樹脂成分及び着色顔料としては、上記の塗料（A）の説明で例示したものが好適に使用できる。さらにセルロースアセテートブチレート（CAB）を含有させると、りん片状アルミニウムの配向性が向上するのでより好ましい。

【0053】メタリック塗料（B）において、これらの各成分の配合比率は特に制限されず、目的に応じて任意に選択できるが、例えば、りん片状アルミニウム 100 重量部あたり、樹脂成分は $0 \sim 1500$ 重量部、特に $500 \sim 1100$ 重量部、着色顔料は $0 \sim 10$ 重量部、特に $0.1 \sim 3$ 重量部、CABは $0 \sim 500$ 重量部、特に $200 \sim 350$ 重量部が適している。

【0054】メタリック塗料（B）は、りん片状アルミニウム及び溶剤を必須成分とし、必要に応じて樹脂成分、着色顔料などを配合してなり、その粘度を $5 \sim 17$ 秒（フォードカップ#4/20℃）、固形分含有率を $1 \sim 10$ 重量%に調整し、これをエアレスプレー、エアスプレー、静電塗装などで膜厚が固形分塗膜で約 $0.2 \sim 約10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ になるように、塗料（A）の硬化もしくは未硬化の塗膜面に塗装する。

【0055】本発明では、このメタリック塗料（B）の塗膜を、必要に応じて室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ で数分間放置したのち、未硬化の状態で、または約 $100 \sim 約180^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $120 \sim 約160^\circ\text{C}$ で約 $10 \sim 約40$ 分加熱して硬化させたのち、該塗面にクリヤ塗料（C）を塗装することにより行われる。

【0056】本発明において、メタリック塗料（B）の加熱硬化した塗膜面から、りん片状アルミニウムの一部分が飛び出していることがあるので、クリヤ塗料（C）を塗装する前に、メタリック塗料（B）の塗膜を加熱硬化し、該塗面を布や柔らかい刷毛などでワイピング（拭き取る）するなどしてこれらを取り除いておくと、より一層鏡面仕上げにすぐれた塗面が得られるので好まし

い。

【0057】クリヤ塗料（C）は、メタリック塗料（B）の未硬化又は加熱硬化させた塗膜面に塗装する塗料であり、樹脂成分及び溶剤を必須成分とし、必要に応じて着色顔料などを配合してなる透明塗膜を形成する熱硬化性塗料である。

【0058】クリヤ塗料（C）で使用する樹脂成分、溶剤及び着色顔料としては、上記の塗料（A）及び、メタリック塗料（B）の説明で例示したものが好適に使用できるが、特に、耐酸性、耐汚染性、耐スリキズ性などのすぐれた塗膜を形成する塗料を使用することが好ましい。

【0059】クリヤ塗料（C）の粘度を20～30秒（フォードカップ#4/20℃）、固形分含有率を40～60重量%に調整し、これをエアレスプレー、エアスプレー、静電塗装などで膜厚が硬化塗膜で約30～約60μmになるように、未硬化もしくは硬化した塗料（B）の塗膜面に塗装し、必要に応じて室温～100℃で数分間放置したのち、約100～約180℃、好ましくは約120～約160℃で約10～約40分加熱して、クリヤ塗膜を架橋硬化させることによって、本発明の目的とするメタリック塗膜が形成される。

【0060】本発明のメタリック仕上げ法を行う被塗物として、自動車の車体外板、ホイール、ドアミラなどの金属製もしくはプラスチック製の被塗物、またはこれらの被塗物にカチオン電着塗料などの下塗塗料や中塗塗料（省略可能）を塗装し、硬化させてなる被塗物などがあげられる。そして、これらの被塗物に、塗料（A）、塗料（B）およびクリヤ塗料（C）を順次塗装して、3コート1ベイク（3C1B）、3コート2ベイク（3C2B）または3コート3ベイク（3C3B）方式により3層塗膜を形成させることにより、本発明のメタリック仕上げ法が達成される。

【0061】

【発明の効果】上記の塗料（A）、メタリック塗料（B）及びクリヤ塗料（C）を順次塗装してなる本発明の複層メタリック塗膜は、白く、キラキラとした金属光沢感がすぐれ、しかもフリップフロップ性の強いアルミニウム調で、鏡面の金属光沢を有しており、多様化している色彩的要求に十分満足される仕上がり外観を有している。さらに、メタリック塗料（B）に含有せしめたりん片状アルミニウムの表面をりん酸基含有化合物で被覆されているので、各塗膜の層間付着性を改良することができた。

【0062】以下に、本発明の実施例及び比較例について説明する。部及び%はいずれも重量に基づいており、また、塗膜の膜厚は硬化塗膜についてである。

【0063】1. 試料の調製

1) 被塗物

「エレクロン#9400」（関西ペイント（株）製、商品名、ポリアミド変性エポキシ樹脂・ブロックポリイソ

シアネート系カチオン電着塗料）を固形分濃度が約16%になるように脱イオン水で希釈し、pHを5.5～8.0の電着浴を得た。これに、りん酸亜鉛処理した鋼板を浸漬し、常法により、膜厚20μmになるように電着塗装し、170℃で20分加熱して架橋硬化させてから、ついで中塗塗料（「ルーガベーク中塗り」関西ペイント（株）製、商品名、ポリエステル樹脂・アミノ樹脂系、有機溶剤型）を膜厚40μmになるように塗装し140℃で30分加熱して架橋硬化させたものを被塗物とした。

【0064】2) クリヤ又は着色塗料（A）

（A-1）：水酸基含有ポリエステル樹脂（水酸基価100、酸価7、数平均分子量10000）70部（固形分）、ブチル化メラミン樹脂30部（固形分）、カーボンプラック3部をトルエン/キシレン（等重量混合液）中に混合分散して、粘度を13秒（フォードカップ#4/20℃）、固形分含有率を20%に調整してなる有機溶剤系着色塗料。この塗料の隠蔽膜厚は12μmである。

【0065】（A-2）：水酸基含有ポリエステル樹脂（水酸基価100、酸価7、数平均分子量10000）70部（固形分）、ブチル化メラミン樹脂30部（固形分）をトルエン/キシレン（等重量混合液）中に混合分散して、粘度を13秒（フォードカップ#4/20℃）、固形分含有率を20%に調整してなる有機溶剤系無色透明塗料。

【0066】（3）メタリック塗料（B）

（B-1）：水酸基含有アクリル樹脂（水酸基価70、酸価14、数平均分子量30000）75部（固形分）、メチル・ブチル化混合エーテルメラミン樹脂25部（固形分）、CAB30部（固形分）、りん酸基含有化合物で被覆された薄片状りん片状アルミニウム（注1）10部（固形分）をトルエン/キシレン（等重量混合液）中に混合分散して、粘度を10秒（フォードカップ#4/20℃）、固形分含有率を5～8%に調整してなる有機溶剤系塗料。

【0067】注1：厚さ0.03～0.1μm、アスペクト比150～250、長手方向の寸法10～20μmの薄片状りん片状アルミニウム100部に、りん酸基含有化合物（注2）5部及びキシレン100部を混合し、室温で10分間静置してアルミペーストとした。

【0068】注2：アシッドホスホキシエチルメタクリレート30部、2-ヒドロキシエチルアクリレート15部、メチルメタクリレート20部、n-ブチルメタクリレート5部、2-エチルヘキシルメタクリレート30部からなる単量体の共重合体。数平均分子量13000、水酸基価72mg KOH/g、酸価126mg KOH/g。

【0069】（B-2）：水酸基含有アクリル樹脂（水酸基価70、酸価14、数平均分子量30000）75

部（固形分、以下同様）、メチル・ブチル化混合エーテルメラミン樹脂 25 部、CAB30 部、通常のりん片状アルミニウム（厚さ 0.5~0.8 μm 、アスペクト比 80~100、長手方向の寸法は 10~20 μm ）10 部をトルエン/キシレン（等重量混合液）中に混合分散して、粘度を 10 秒（フォードカップ #4/20℃）、固形分含有率を 5~8% に調整してなる有機溶剤系塗料。

【0070】（4）クリヤ塗料（C）

（C-1）：水酸基含有アクリル樹脂（水酸基価 100、酸価 10、数平均分子量 10000）75 部（固形分、以下同様）、メチル・ブチル化混合エーテルメラミン樹脂 25 部をトルエン/キシレン（等重量混合液）中に混合分散して、粘度を 20 秒（フォードカップ #4/

* 20℃）、固形分含有率 40% に調整してなる有機溶剤系塗料。

【0071】2. 実施例及び比較例

塗料（A-1）を被塗物に塗装し、未硬化の状態で、さらにメタリック塗料（B-1）、（B-2）を塗装し、ついで 140℃ で 30 分加熱して両塗膜を同時に硬化したのち、ワイピングして該塗面に飛び出しているりん片状アルミニウムを取り除いた後、クリヤ塗料（C-1）を塗装し、140℃ で 30 分加熱して架橋硬化させた。

10 これらの塗装工程および得られた複層塗膜の性能試験結果は表 1 に示した。

【0072】

【表 1】

*

表 1

		実 施 例		比 較 例
		1	2	1
塗 料 A	名 称	A-1	A-2	A-1
	膜 厚	20 μm		
	乾 燥	室温 5 分	140℃、30 分	
塗 料 B	名 称	B-1	B-1	B-2
	膜 厚	0.2~3 μm		
	乾 燥	室温、5 分		
クリヤ塗料 C	名 称	C-1	C-1	C-1
	膜 厚	40 μm		
	乾 燥	140℃、30 分		
性能試験結果				
フリップ フロップ性	SV	80	100	200
	IV	400<	400<	200
目視評価	FF	○	○	△
	白さ	○	○	△
付 着 性		○	○	△

【0073】表 1 におけるフリップフロップ性は ALC OPE LMR100（富士工業製、商品名）を用いて、SV 値と IV 値を測定した。SV 値が小さく、IV 値が大きいほどフリップフロップ性が顕著であることを示す。また、目視評価において FF はフリップフロップ性であり、○はフリップフロップ性が顕著である、△はフリップフロップ性が劣る、白さにおいて○は白さが良

※ 好である、△は白さが劣る を示す。付着性はカッターで素地に達するようにクロスカットし、1mm×1mm のゴバン目を 100 個作り、その表面に粘着セロハンテープを貼着し、20℃ でそれを急激に剥離したあとのゴバン目塗膜数を調べた。○は 100 個残存している、△は 95 個残存している、×は 90 個以下残存している を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C09D 5/29

7/12

識別記号

F I

C09D 5/29

7/12

テマコード(参考)

Z

201/00

201/00

F ターム(参考) 4D075 AE03 CB13 DA06 DB02 DC12
EA02 EA43 EC10 EC11 EC23
EC53
4J037 AA05 CC16 CC29 DD05 DD09
DD10 EE03 EE12 EE28 EE29
EE43 FF02 FF09 FF30
4J038 CG001 DA142 DA162 DA172
DD001 DG001 DG262 DG302
EA011 GA03 GA06 GA07
GA15 HA066 KA03 KA08
KA15 KA20 NA01 PC02